Studien über das Verhalten des 3-Nitro-p-Kresols zu Schwefelsäure

nebst einem Anhange:

Über das Verhalten der 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure zu Schwefelsäure.

Von der
Königlichen Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Oskar Löw**
aus Schlackenwerth (bei Karlsbad).

*Referent: Prof. Dr. **Gustav Schultz.***
*Korreferent: Prof. Dr. **Wilhelm Muthmann.***

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Januar 1910.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1910.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0085

Meinen teueren Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Bayer. Technischen Hochschule zu München, auf die Anregung des Vorstandes dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Schultz, begonnen und während meiner Assistentenzeit bei Herrn Prof. Dr. R. Wolffenstein, Berlin, fortgesetzt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. G. Schultz, welcher mit mir auch während meines Berliner Aufenthaltes bezüglich der Arbeit in Verbindung stand, für seine mir erwiesene Unterstützung und freundlichen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Zu großem Danke bin ich auch Herrn Prof. Dr. R. Wolffenstein für seine Ratschläge und Herrn Dr. E. Diepolder für die ausgeführten Bestimmungen krystallographisch-optischer Konstanten verpflichtet.

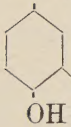
Den Farbwerken, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. sage ich für die Zuwendung von Material meinen besten Dank.

Einleitung.

Die Schwefelsäure wirkt im allgemeinen auf organische Körper sulfierend, d. h. den Sulfo- oder den Schwefelsäurerest einführend oder oxydativ spaltend ein. Beide Reaktionen können auch nebeneinander auftreten.

Soweit untersucht, wirkt die Schwefelsäure auf die meisten nitrierten Kresole unter Bildung von Nitrokresolsulfosäuren ein. Das 6-Nitro-m-Kresol konnte bisher allerdings nicht in freier Form sulfiert werden, da die Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen entweder nicht auf den Körper einwirkt oder nur zu harzigen Produkten umwandelt. Die Ursache liegt hierbei allem Anschein nach in der bei diesem Nitrokresol leicht eintretenden Umwandlung in die leicht verharzbare chinoide Form. Durch Methylierung der Hydroxylgruppe ließ sich dieser Umlagerung vorbeugen und die Sulfierung ausführen.[1])

Ein ganz unerwartetes Resultat ergaben die Sulfierungsversuche über das 3-Nitro-p-Kresol; sie führten zu einem stickstoff- und schwefelfreien Körper.[2]) Der Körper war seinem Verhalten nach keine aromatische Substanz mehr, so daß also der Benzolring des 3-Nitro-p-Kresols durch die Schwefelsäure aufgespalten worden war. Durch Rennebaums Untersuchungen ist festgestellt worden, daß das Spaltungsprodukt eine Ketokarbonsäure vorstellt.



Ähnliche Spaltungen sind des öfteren beobachtet worden. Allerdings traten diese zumeist durch Einwirkung von

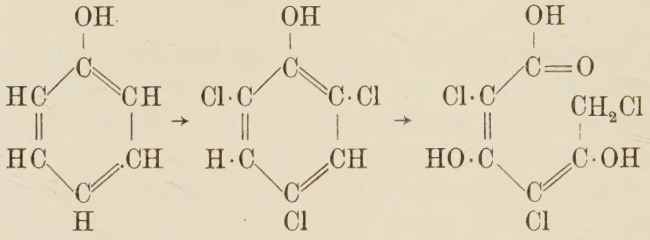
---

[1]) W. Schwarz, Diss. München 1908.

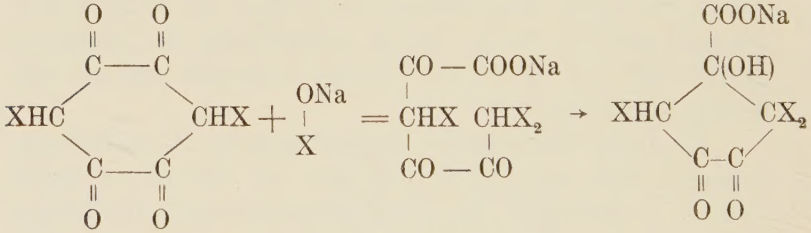
[2]) Rennebaum, Diss. München 1906.

Halogenen oder Halogensauerstoffsäuren bezw. deren Alkalisalzen auf die betreffenden aromatischen Körper ein.

So wird Phenol durch Chlor in alkalischer Lösung in halogenisierte Fettsäuren gespalten.[1]) Bei dieser Reaktion findet zuerst eine Chloraddition und hierauf durch das Alkali die Spaltung statt.



Ähnliche Sprengungen des Benzolringes sind von demselben Forscher bei den Halogenadditionsprodukten der Anilsäure durch Hypochlorit in neutraler Lösung beobachtet worden.[2])



Hexamethylenformel der Dihalogenanilsäure X-Halogen.

Die unter Sprengung des Benzolringes entstandene Fettsäure geht dann weiter unter diesen Bedingungen spontan in das isomere Pentamethylenderivat über.

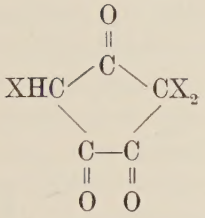
Durch verschiedene Oxydationsmittel erhält man hieraus Körper der Formel $C_5HX_3O_3$ von ausgesprochenem Ketoncharakter.

---

[1]) Hantzsch B. 20/2780 ff.

[2]) Hantzsch B. 21/2421 ff.

$$C_6H_3X_3O_5 + O = CO_2 + H_2O + C_5HX_3O_3$$



Es sind Triketone mit Nachbarstellung zweier Carbonyle, welche zugleich wohlcharakterisierte einbasische Säuren vorstellen.

Von noch größerem Interesse für das von mir unternommene Studium der Einwirkung der Schwefelsäure auf das 3-Nitro-p-Kresol ist, wie die nachstehenden Ausführungen zeigen werden, die von Kekulé und Strecker[1]) gemachte Beobachtung der Aufspaltung des Benzols durch Chlorsäure. Hierbei entsteht die Trichlorphenomalsäure oder β-Trichloracetylacrylsäure:

$$C.Cl_3.CO.CH = CHCOOH.$$

Ein Beispiel für die Aufspaltung des Benzolringes durch Schwefelsäure ist gewissermaßen die Umwandlung des Naphtalins durch rauchende Schwefelsäure in die Phtalsäure.

---

[1]) A. 223/170 ff.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 3-Nitro-p-Kresols.

Das 3-Nitro-p-Kresol bildet sich beim Kochen des 3-Nitro-p-Acettoluids[1]) oder des 3-Nitro-p-Toluidins[2]) mit starker Natronlauge, ferner beim Nitrieren von p-Kresol[3]) neben Essigsäure und Propionsäure. Man kann es ferner durch Diazotieren des p-Toluidins und Behandeln der Diazoverbindung mit Salpetersäure[4]) darstellen; das Produkt wird durch Wasserdampfdestillation isoliert.

Staedel[5]) nitrierte p-Kresol in Eisessig unter Kühlung; ähnlich verfuhr Frische;[6]) er ließ 2 Gewichtsteile p-Kresol in der gleichen Menge Eisessig gelöst mit 3 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 mit der doppelten Menge Eisessig gemischt langsam unter steter Kühlung zusammenfließen.

Bei allen diesen Versuchen macht sich das bei der Reaktion abgeschiedene Wasser störend bemerkbar. Nach G. Schultz[7]) kann man dieses Wasser durch Arbeiten in Benzollösung zur Ausscheidung bringen und so die Ausbeute an o-Nitro-p-Kresol um vieles vergrößern.

Nach diesem Verfahren wurde gearbeitet.

100 g reines p-Kresol wurden unter schwachem Erwärmen in der doppelten Menge Benzol gelöst und unter

---

[1]) B. 7/537.
[2]) B. 15/2983.
[3]) J. 1876/452.
[4]) B. 24/1960.
[5]) A. 217/53.
[6]) A. 224/138.
[7]) G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlenteers. 3. Aufl. Bd. I/302.

Kühlung mit Wasser (Temperatur in der Flüssigkeit 10—12°) und Turbinenrührung innerhalb dreier Stunden in 300 g Salpetersäure (1 Teil HNO_3 s. 1,48: 1 Teil H_2O) zutropfen gelassen; nachdem alle Benzollösung zugetropft war, wurde noch eine Stunde gerührt und über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wurde von der Rückstandsäure im Scheidetrichter getrennt, wobei zu beachten ist, daß in der Benzollösung keine freie Säure mehr verbleibt, da diese bei der späteren Wasserdampfdestillation die Bildung eines harzigen Nebenproduktes begünstigt; man wäscht daher die Benzollösung mehrmals mit Wasser aus.

Die benzolische Lösung wird hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen; das Destillat wird über Natronlauge aufgefangen. Sobald sich über der durch das Auflösen des Nitrokresols rotfärbenden Natronlauge kein Benzol mehr abschied, wurde die Vorlage gewechselt und das in geschmolzenem Zustande überdestillierende Nitrokresol aufgefangen; das in Alkali aufgefangene Destillat wurde im Scheidetrichter von der größten Menge des Benzols befreit; um den Rest des letzteren zu entfernen, wurde Wasserdampf eingeleitet, hierauf mit Salzsäure angesäuert und das so freigemachte Nitrokresol ebenfalls durch Wasserdampfdestillation gereinigt.

Das in Brocken vorliegende o-Nitro p-Kresol wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, langen, gelben, glasglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 34° schmolzen und einen eigentümlichen Geruch besaßen. Sie wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; an der Luft färbten sie sich rot, wahrscheinlich durch Verbindung mit dem in der Laboratoriumsluft vorhandenen Ammoniak zu dem roten Ammonsalz.

Meiner Beobachtung nach ist die Ausbeute um so größer, je besser die Kühlung und je langsamer das Zutropfen der Benzollösung zur Salpetersäure vor sich ging; bei der Wasserdampfdestillation ist die Anwendung überhitzten Dampfes nicht ratsam, da hierbei ein größerer Teil des Produktes verharzt. Die Ausbeute schwankt je nach den Bedingungen.

Im günstigsten Falle betrug sie etwa 130 g Nitrokresol aus 100 g p-Kresol, d. i. 92,2 % der Theorie.

Bei der Wasserdampfdestillation hinterbleibt im Kolben ein braunschwarzes Harz, welches in der Kälte zu einer harten Masse erstarrt, welche in verdünnter Natronlauge mit tiefroter Farbe löslich ist. Beim Konzentrieren der Lösung scheiden sich grüne, metallisch glänzende, leicht verschmierende Blättchen, aber nur in geringer Menge, ab.

Das Harz löste sich auch in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, doch ließen sich aus diesen Lösungsmitteln nicht einheitliche Substanzen isolieren; auch das Kochen mit Tierkohle führte zu keinem Resultat.

In dem Harze sind noch größere Mengen Nitrokresol enthalten, die nach längerem Stehen aus dem Harze auswittern; nach einem Jahre hatte sich so über dem schwarzen Harze eine Schicht von 3-Nitro-p-Kresol gebildet, die ca. 20 % des Gewichtes des Harzes betrug.

Sulfierungsversuche über das 3-Nitro-p-Kresol.

Durch verdünnte Schwefelsäure blieb das 3-Nitro-p-Kresol sowohl in der Kälte wie auch am siedenden Wasserbade unverändert. Der Nitrokörper löste sich in der Schwefelsäure mit roter Farbe auf, nach dem Eingießen in Wasser schied er sich aber wieder unverändert aus.

Konzentrierte Schwefelsäure, als auch Monohydrat lösen den Nitrokörper ebenfalls mit tiefroter Farbe; beim Eingießen in Wasser scheidet sich aber wieder unverändertes Nitrokresol ab; nach längerem Stehen oder gelindem Erwärmen macht sich unter starker, positiver Wärmetönung eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar, und schließlich wird unter Verkohlung der Substanz die Schwefelsäure explosionsartig herausgeschleudert. Hierbei macht sich ein karamelartiger Geruch bemerkbar.

Trägt man hingegen den Nitrokörper in kleinen Portionen in die auf dem siedenden Wasserbade erhitzte, konzentrierte Schwefelsäure ein, oder noch besser in Monohydrat, und sorgt

durch gutes Umschütteln für die Lösung des eingetragenen Körpers, so tritt keine Explosion ein und das Reaktionsprodukt löst sich beim Eingießen in Wasser.

Ich versuchte ferner die Ausbeuten an Produkten der Sulfierung bei verschiedenen Mengen- und Konzentrationsverhältnissen der aufeinander wirkenden Substanzen zu ermitteln und habe die hierbei erhaltenen Resultate in nachstehender Tabelle niedergelegt.

	Angew. Menge Nitrokresol	Menge und Konzentration d. H_2SO_4	Ausbeute an rohem Körper	Anmerkungen
1.	10 g	15 g Monohydrat	3 g	Versuch am siedenden Wasserbade
2.	10 g	40 g „	5 g	
3.	10 g	60 g „	5 g	
4.	10 g	70 g H_2SO_4 (20% SO_3)	4 g	Der Nitrokörper wird in die durch Eis gekühlte und gerührte H_2SO_4 allmählich eingetragen.
5.	30 g	200 g H_2SO_4 (20% SO_3)	14 g	Wie 4, nur ist der Nitrokörper, in konz. H_2SO_4 gelöst, zutropfen gelassen worden.
6.	30 g	100 g konz. H_2SO_4	8,5 g	Wie 1—3.

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß man bei möglichst geringem Schwefelsäureverbrauch (der später folgenden Neutralisation wegen) die beste Ausbeute nach dem Versuche 2 erhält. Andere Versuche mit verschiedenen Mengenverhältnissen von rauchender Schwefelsäure führten zu nicht so guten Resultaten wie der Versuch 2.

Die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das 3-Nitro-p-Kresol entstandenen Körper wurden nach folgenden Methoden isoliert.

100 g reines 3-Nitro-p-Kresol wurden in 400 g auf dem siedenden Wasserbade erwärmten Monohydrat innerhalb zweier Stunden eingetragen und durch öfteres Umschütteln für eine

gute Lösung gesorgt; dann wurde das Reaktionsgemisch noch etwa eine halbe Stunde erwärmt; hierbei machte sich eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlendioxyd bemerkbar.

Die erhaltene, tiefbraunrot gefärbte, viskose Flüssigkeit wurde auf ca. $^1/_2$ l Eis gegossen. Es bildete sich eine klare, dunkelrote Lösung, an deren Oberfläche sich braune Flocken absetzten, die abfiltriert wurden und als unverändertes Nitrokresol sich erwiesen.

Die eigentliche Isolierung der entstandenen Produkte kann durch Abstumpfen der Schwefelsäure mit Baryumkarbonat, welche Methode von Rennebaum zur Anwendung gebracht wurde, oder, wie ich fand, durch Ätherextraktion vorgenommen werden. Nach dem ersten Verfahren arbeitete ich folgendermaßen:

Die klare, tiefrote Flüssigkeit wird auf dem siedenden Wasserbade in einer Porzellanschale mit aufgeschlämmtem Baryumkarbonat neutralisiert; sehr gut kann man auch, wie mir von Herrn Professor Schultz anempfohlen wurde, die Operation in einer direkt erhitzten Kupferschale vornehmen.

Die Zugabe des Baryumkarbonats wurde so lange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung beim Eintragen aufhörte und Kongopapier nicht mehr gebläut wurde. Das Neutralisieren macht sich auch durch den Farbenumschlag von Tiefrot in ein grünstichiges Orange bemerkbar. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde vom Filtrate durch Dekantieren und Kolieren getrennt. Zur vollständigen Trennung wurde hierauf filtriert. Der zumeist aus $BaSO_4$ und etwaigem überschüssigen $BaCO_3$ bestehende Niederschlag weist eine orangegelbe Färbung auf, welche selbst durch zehnmaliges Auskochen mit Wasser nicht entfernt werden konnte. Das Wasser nahm hierbei zwar eine intensiv gelbe Färbung an, hinterließ aber beim Eindampfen keinen nennenswerten Rückstand. Die Isolierung des in dem Barytrückstande enthaltenen, diesen färbenden Körpers werde ich später beschreiben.

Das erhaltene orange Filtrat wurde nun eingedampft, um das Barytsalz zu erhalten; dieses krystallisierte aber nicht, sondern bildete eine gelbbraune, fadenziehende, amorphe Masse. Um die freie Säure zu gewinnen, wurde die Lösung des Barytsalzes am Wasserbade erwärmt und mit genau so viel heißer, verdünnter Schwefelsäure versetzt, um das Baryum zu fällen; hierbei färbte sich die Flüssigkeit hellgelb. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde am Wasserbade eingedampft, wobei jedoch zu weites Einengen, der schlechten Krystallisation wegen, vermieden werden muß. Aus der Flüssigkeit scheiden sich nach kurzer Zeit gelbbraune Krystalle ab, die abgenutscht und am Tonteller getrocknet wurden; dampft man vorsichtig ein, so erhält man anfangs nadelförmige Krystalle, welche aber bald in Rhomboedern ähnliche Formen übergehen; isolieren konnte ich die Nadeln nicht. Die rohen Krystalle rochen karamelartig, lösten sich leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in Chloroform und sind fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die Ausbeute betrug ca. 50 g an roher Säure.

Die Mutterlauge war sirupös, besaß einen starken Karamellgeruch und entwickelte beim Kochen mit Alkalien lebhaft Ammoniak.

Bequemer, wenn auch nicht rascher, kann man die entstandenen Produkte durch

Ätherextraktion

isolieren bezw. voneinander trennen. Da der entstandene Körper in Äther nicht leicht löslich ist, kann man das Ausäthern nur mit schlechtem Erfolge im Scheidetrichter vornehmen; man wendet am besten einen kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat an.

Ich versuchte die Extraktionsapparate nach Diepolder,[1]) nach Rodolfo Fritsch[2]) und nach Pip.

Die von Diepolder verbesserte Form des Schwartzschen

---

[1]) B. 30/II 1797.

[2]) Chemiker-Zeitung 1909/709.

Extraktionsapparates für Flüssigkeiten zeichnet sich durch ihre einfache Konstruktion und gute Extraktionswirkung aus, ist aber bei großen Flüssigkeitsmengen zu wenig kompendiös.

Der von Rodolfo Fritsch beschriebene Apparat führt den Äther bezw. Ätherdampf nicht genügend fein verteilt durch die Flüssigkeit und wirkt daher unvollständig.

Der von Pip verbesserte Hagemannsche Extraktionsapparat [1]) ist weniger einfach konstruiert, extrahiert aber sehr gut und ist sehr kompendiös.

Die wäßrige Lösung des Sulfierungsgemisches wird durch Äther so lange extrahiert, bis der abfließende Äther nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Aus der braun gefärbten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen.

Aus der wäßrigen Lösung krystallisierten zwei Produkte, welche sich zum Teil durch ihr spezifisches Gewicht, zum Teil durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, also durch fraktionierte Krystallisation voneinander trennen ließen.

Das spezifisch schwerere und in Wasser leichter lösliche Produkt ist identisch mit dem nach der Baryumkarbonatmethode erhaltenen Produkte, dessen Untersuchung ich zunächst schildern will; die andere nur in geringer Menge (aus 100 g Nitrokresol etwa 0,3 g) erhaltene Substanz will ich später beschreiben. Aus dem extrahierten Gemisch, welches noch dunkel gefärbt ist, läßt sich durch $BaCO_3$ nach der 1. Methode noch ein kleinerer Teil der in Wasser leichter löslichen Säure gewinnen; der Barytrückstand weist auch hier eine orangegelbe Farbe auf.

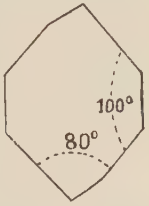
Das braune Rohprodukt kann aus Alkohol umkrystallisiert werden, doch muß man das Umkrystallisieren oftmals (8—10 mal) wiederholen, um zu einem ganz reinen, weiß gefärbten Körper zu gelangen. Viel besser reinigt man die Substanz durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zugabe

---

[1]) B. 26/1975.

von Tierkohle und nachfolgendem nochmaligen Umkrystallisieren aus siedendem Chloroform.

Das so erhaltene reine Produkt krystallisiert in farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen Rhomben, welche des öfteren an den zwei gegenüberliegenden Kanten abgestumpft und an den zwei übrigen Kanten einseitig zugeschrägt sind, ähnlich der nebenstehenden schematischen Zeichnung.



Unter der Leitung des Herrn Dr. E. Diepolder maß ich mittels des Mikroskops und des Fadenkreuzes die Kantenwinkel der Krystalle; sie betrugen (das Mittel aus den Messungen genommen) etwa 80° und 100°; die von Herrn Dr. Diepolder in liebenswürdiger Weise vorgenommene Messung der Auslöschung des polarisierten Lichtstrahles ergab, daß die Auslöschung eine schiefe war, so daß die Krystalle höchstwahrscheinlich dem triklinen System zuzusprechen sind; die Krystalle zeigen auch schöne Interferenzfarben.

Die reine Substanz löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton, schwieriger in Äther, schwerer in Chloroform und ist in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin fast unlöslich; sie schmilzt bei 125,5—126° und verbrennt unter Verbreitung eines karamelartigen Geruches. Im Vakuum auf ca. 200° erhitzt, zeigt sich ein bei etwa 90° unscharf schmelzendes weißes Sublimat neben einem farblosen Öl; ein Teil der Substanz zerlegt sich hierbei unter Braunfärbung.

Die wäßrige Lösung reagiert sauer und besitzt einen der Zitronensäure ähnlichen Geschmack; mit Sodalösung entwickelt sich Kohlendioxyd. Eine wäßrige Lösung von Kaliumpermanganat und Soda wird sofort entfärbt. Brom wurde in Eisessiglösung, wenn auch langsamer, aufgenommen; diese letzteren Eigenschaften deuten auf eine ungesättigte Verbindung, wie die ersten auf eine sauere Gruppe.

Mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein. Die qualitative Probe auf Schwefel und Stickstoff durch Schmelzen mit Natrium hatte ein negatives Resultat.

Analyse der Säure.

Aus Alkohol umkrystallisiert wird die Säure nur in mühevoller Arbeit rein erhalten; es scheint ihr eine Verunreinigung in konstantem Verhältnis anzuhaften, welche den Schmelzpunkt nur wenig beeinflußt. Die Analyse des noch unreinen Produktes ergab folgende Werte, welche mit den von Rennebaum gefundenen übereinstimmen:

Angewandte Substanz 0,1940 g CO_2 : 0,3827 g H_2O : 0,0908 g
Gefunden: 53,91 % C 5,20 % H.
Rennebaum fand: 53,79 % C 5,25 % H.

Diese Werte würden tatsächlich der von Rennebaum aufgestellten empirischen Formel $C_7H_8O_4$ entsprechen.

Die analysierte Substanz zeigte aber einen wenn auch schwachen Stich ins Gelbliche, der in der Lösung der Substanz besonders hervortrat; durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder Chloroform kann man zu einer farblosen Lösung und damit zu reinweißen Krystallen gelangen.

Die Analyse derselben ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz 0,2293 g CO_2 : 0,4450 g H_2O : 0,1103 g
Gefunden: 52,92 % C 5,39 % H.

Einen Krystallwassergehalt hatte die Säure, wie das Trocknen zeigte, nicht aufzuweisen.

Berechnung der atomistischen Formel.

	Dividiert durch das Atomgewicht	Dividiert durch den kleinsten Quotienten
% C:	52,92 : 12 = 4,41	4,41 : 2,60 = 1,69
% H:	5,39 : 1 = 5,39	5,39 : 2,60 = 2,07
% O:	41,69 : 16 = 2,60	2,60 : 2,60 = 1,00.

Um zu möglichst ganzen Zahlen zu gelangen, muß man mit 3 multiplizieren und erhält so:

C: $1{,}69 \times 3 = 5{,}07$
H: $2{,}07 \times 3 = 6{,}21$
O: $1{,}00 \times 3 = 3.$

Dies ergibt die atomistische Formel: $C_5H_6O_3$.

Die theoretischen Werte für $C_5H_6O_3$ sind: 52,63 % C 5,26 % H.
Gefunden wurden: 52,92 % C 5,39 % H.

Da es mir nicht gelang, die Substanz reiner zu erhalten, konnte ich leider nicht bessere Werte erzielen.

Versuche, krystallisierte Salze der Säure darzustellen, mißlangen.

Darstellung des Äthylesters der Säure.

Die Darstellung nahm ich genau so vor, wie sie Rennebaum ausführte, durch Erhitzen eines Gemisches von absolutem Alkohol (40 g), 10 g der Karbonsäure und konzentrierter Schwefelsäure (10 g) mit Rückfluß am Wasserbade; nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und, nachdem die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen worden war, der Äther abdestilliert und das rückbleibende braune Öl fraktioniert; die Hauptmenge ging bei ca. 206° über.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz 0,2135 g	C_2O: 0,4610 g	H_2O: 0,1391 g
Gefunden:	58,89 % C	7,23 % H
Berechnet für $C_4H_5OCOOC_2H_5$	59,15 % C	6,98 % H.

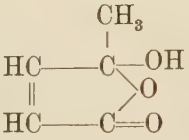
Ein Versuch, den Ester direkt aus dem Sulfierungsgemisch durch Erhitzen mit absolutem Alkohol zu gewinnen, scheiterte an der entstehenden starken Verkohlung infolge der Anwesenheit des großen Überschusses an Schwefelsäure.

Darstellung des Hydrazons der Säure.

Die Darstellung des Hydrazons der freien Säure in verdünnter Essigsäure führte zu schlechten Resultaten. Versetzte man jedoch eine ätherische Lösung der freien Säure mit einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin, so fällt nach einiger Zeit ein gelbes krystallinisches Pulver, welches, rasch erhitzt, bei ca. 158° schmolz. Die Substanz verschmierte aber bald, so daß von ihr keine Analyse gemacht werden konnte.

Unter der Formel $C_5H_6O_3$ findet sich im Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von Richter ein Körper angeführt, welcher nach seinen Eigenschaften mit der durch Behandeln des 3-Nitro-p-Kresols mit Schwefelsäure entstandenen Substanz identisch sein muß.

Die Acetylacrylsäure: $CH_3COCH=CHCO_2H$ oder 2 Penten 4 on 1 Säure



ist wie die erhaltene Substanz eine ungesättigte Ketokarbonsäure; sie schmilzt bei 125°; ihre Löslichkeit entspricht der der gefundenen Substanz; der Äthylester siedet bei 206°—207°, ihr Hydrazon schmilzt schnell erhitzt bei 160°. Die zweite Formel gibt uns auch über den karamelartigen Geruch beim Verbrennen der Substanz und den furfurolähnlichen Geruch des bei der Kalkdestillation von Rennebaum erhaltenen Produktes Aufschluß. Ihre Entstehung aus dem 3-Nitro-p-Kresol läßt sich auch leicht theoretisch erklären, wie des weiteren im Schlußwort ausgeführt werden soll.

Um die Identität auch durch den Augenschein zu konstatieren, wurde die Acetylacrylsäure synthetisch aus der Laevulinsäure dargestellt.

Die Laevulinsäure wurde zunächst in die Monobromlaevulinsäure umgewandelt und aus dieser durch Abspaltung von HBr die Acetylacrylsäure dargestellt.

$$CH_3COCH_2CH_2CO_2H \longrightarrow C_5H_7BrO_3 \longrightarrow C_5H_6O_3.$$

Darstellung der Monobromlaevulinsäure.[1])

Zu einer durch eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis abgekühlten Lösung von 6 g Laevulinsäure in 24 g Salzsäure (s. = 1,19) ließ ich unter Umschütteln 8 g Brom langsam ein-

[1]) Wolff, Annal. 264/233.

tropfen; das Brom wird bald absorbiert; nachdem das Brom aufgenommen worden war, ließ ich die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über Nacht stehen, filtrierte von der in geringer Menge ausgeschiedenen Dibromlaevulinsäure ab und schüttelte das Filtrat mit Äther aus; nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, welches ich nicht zum Krystallisieren bringen konnte, wie dies Wolff vermochte. Ich nahm daher von einer weiteren Reinigung Abstand und verarbeitete das Öl weiter auf Acetylacrylsäure.

Überführung der Bromlaevulinsäure in die β-Acetylacrylsäure.

Die Bromwasserstoffabspaltung aus der Monobromlaevulinsäure kann durch Natriumkarbonatlösung oder durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser am Rückflußkühler bewerkstelligt werden; hierbei werden jedoch schlechte Ausbeuten erzielt; viel rationeller arbeitet man nach Wolff[1]) durch Zerlegung der Monobromlaevulinsäure durch Natriumacetat, bei sorgsamem Ausschluß von Wasser und Feuchtigkeit.

2 g der oben erhaltenen Bromlaevulinsäure wurden mit 2 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat und 1,5 g wasserfreier Essigsäure in einem Kölbchen durcheinander gerührt; hierbei schied sich unter spontaner Erwärmung Natriumbromid ab. Um die Reaktion vollständiger zu gestalten, wurde noch eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbade, am Steigrohr, erhitzt.

Die entstandene gelbliche Masse wurde in Wasser gegossen, die Hauptmenge der Essigsäure am Wasserbade vertrieben, mit Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine bräunlichgelbe, krystallinische Masse, welche unrein denselben karamelartigen Geruch wie das fragliche Produkt im unreinen Zustande besaß. Der zweimal aus siedendem Chloro-

[1]) A. 264/245.

form umkrystallisierte Körper wies dieselben Krystallformen und krystallographischen Konstanten bei der Messung auf wie der zu identifizierende Körper; das Lichtauslöschungsvermögen dem polarisierten Lichtstrahle gegenüber war auch gleich. Schmelzpunkt: 125°. Der Mischschmelzpunkt lag bei 124° bis 125°; die so hergestellte Acetylacrylsäure ist infolge geringer noch anhaftender Verunreinigungen hygroskopisch, so daß, um einen richtigen Schmelzpunkt zu erhalten, das Pulvern und Mischen nicht zu langsam von statten gehen darf. Die Löslichkeit war im allgemeinen eine gleiche; nur in Äther löste sich die durch Aufbau gewonnene Säure etwas leichter.

Demnach ist durch die oben angeführten gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften die Identität des einen Spaltungsproduktes des 3-Nitro-p-Kresols mit der β-Acetylacrylsäure erwiesen.

Untersuchung des Barytrückstandes.

Der beim Neutralisieren des Sulfierungsgemisches mit Baryumkarbonat entstehende Niederschlag von Baryumsulfat und etwaigem überschüssigen Baryumkarbonat wies eine orangegelbe Farbe auf, welche auch durch zehnmaliges Auskochen mit Wasser nicht zu entfernen war. Behandelte man den Barytrückstand mit einer Sodalösung, so wurde jener entfärbt, während diese eine blutrote Farbe annahm. Auch beim Behandeln mit Mineralsäuren konnte der Barytrückstand entfärbt werden.

Um den diese Färbung verursachenden Körper zu isolieren, wurde der Barytrückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht; der reinweiße Niederschlag wird durch Filtrieren von der rotgelben, salzsauren Lösung getrennt und letztere am Wasserbade zur Trockene gebracht. Durch Ausziehen des Trockenrückstandes mit siedendem Alkohol wurde der neue Körper vom beigemengten Baryumchlorid getrennt. Aus der braun gefärbten, alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten schon nach kurzer Zeit

lange, gelbe Nadeln ab, welche sich beim Absaugen auf der Nutsche zu einem hell goldgelben, seidenglänzenden Kuchen verfilzten; um noch etwa mitgerissenes Baryumchlorid zu entfernen, wurde aus siedendem Alkohol (96 %) umkrystallisiert. Die gelbe Färbung ließ sich weder durch Umkrystallisieren noch durch Kochen der Lösung mit Tierkohle entfernen; sie deutete schon auf einen Nitrokörper hin. Die Ausbeute betrug aus 100 g Nitrokresol ca. 0,7 g.

Die erhaltenen goldgelben Nadeln waren in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich; sie lösten sich ferner in Methyl- und heißem Äthylalkohol; schwerer sind sie in kaltem Äthylalkohol und in Eisessig löslich; in Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol sowie Ligroin ist der Körper fast unlöslich; aus Wasser krystallisiert er zwar schwerer wie aus Alkohol, bildet aber schöner ausgebildete, langgestreckte, glasglänzende Prismen. In der Kapillare erhitzt, färbt er sich bei etwa 250—260° unter Zersetzung dunkler, ohne zu schmelzen. Am Platinblech erhitzt, verbrennt er vollständig, unter lebhaftem Knistern und Dekrepitieren. Der Körper besitzt einen bitteren, brennenden Geschmack und reagiert auf Lakmus nur schwach sauer, auf Kongorotpapier überhaupt nicht. Mit Kaliumpermanganat und Soda reagiert er nicht. In Alkalien löst er sich mit blutroter Farbe auf und entwickelt beim Kochen seiner alkalischen Lösung lebhaft Ammoniak.

Da vermutet wurde, daß das Ammoniak aus beigemengtem Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat, welches event. in den Alkohol mit hineingegangen wäre, stammen könnte, wurde auf Chlorwasserstoffsäure und auf Schwefelsäure geprüft; die Prüfung ergab die Abwesenheit dieser Säuren. Mit Eisenchlorid gibt der Körper in wäßriger Lösung eine violettrote Färbung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren wieder verschwindet; wir haben demnach ein Phenol vor uns. Die qualitative Probe auf Schwefel und Stickstoff, durch Glühen mit Natrium, ergab die Anwesenheit dieser Elemente.

Analyse des Körpers.

Sowohl beim Lagern der lufttrockenen Substanz im Vakuum über Schwefelsäure, als auch beim dreistündigen Erhitzen auf 110° trat kein Gewichtsverlust ein.

Nachfolgende Bestimmungen wurden mit dem bei 105 bis 110° getrockneten Körper vorgenommen.

Angew. Substanz 0,1492 g N : 14,8 ccm b : 767 mm t : 22,5
N : 11,3 %.

Angew. Substanz 0,1766 g CO_2 : 0,2196 g H_2O : 0,0697 g
C : 33,91 % H : 4,39 %.

Angew. Substanz 0,2006 g $BaSO_4$: 0,1859 g **S : 12,72 %.**

Ich glaubte zuerst eine freie Nitrokresolsulfosäure erhalten zu haben, die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen jedoch nicht mit den für die Nitrokresolsulfosäure berechneten Werten, sondern mit den für das sauere Ammonsalz oder den mit einem Krystallwasser krystallisierenden Sulfamid überein.

Eine Übersicht über diese Werte kann man aus der folgenden Zusammenstellung erhalten.

Elemente	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(OH)(SO_3H)$	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(OH)(SO_3NH_4)$ oder $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(OH)(SO_2NH_2) + H_2O$
Stickstoff	6.00 %	11,30 %	11,20 %
Kohlenstoff	35,89 %	33,91 %	33,60 %
Wasserstoff	3,00 %	4,39 %	4,00 %
Schwefel	13,73 %	12,72 %	12,80 %

Die Entwicklung von Ammoniak beim Kochen mit Alkalien unterstützt die durch die Analyse gewonnene Vermutung.

Nun wurde versucht, die freie Sulfosäure darzustellen; da durch Salzsäure die Ammoniakverbindung nicht zerlegt wurde, ließ ich Schwefelsäure auf dieselbe einwirken; 0,25 g

der gelben Substanz in wäßriger Lösung wurden mit 10 ccm n/10 Schwefelsäure versetzt und am Wasserbade fast zur Trockene eingedampft. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol ging alles in Lösung; aus dieser krystallisierte der gelbe, unschmelzbare Körper wieder aus, welcher mit Alkali wieder Ammoniak entwickelte.

Dampft man hingegen mit der Schwefelsäure weiter ein, so erhält man nur eine braune, schmierige Flüssigkeit.

Aus den vorhergehenden Versuchen ergibt sich nicht, ob ein durch Chlorwasserstoffsäure unzerlegbares Ammonsalz der Nitrokresolsulfosäure oder ein ein Krystallwasser enthaltendes Sulfamid vorliegt.

Das Sulfamid würde die Säurebeständigkeit erklären, andererseits sind organische Säuren bekannt, deren Salze nicht durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt werden; ein Beispiel hierfür sind die sauren Salze der 3-Nitro-2-Kresol-5-Sulfosäure.[1])

Zur Lösung dieser Frage wurden nachfolgende Versuche unternommen:

Die wäßrige Lösung des zu untersuchenden Körpers wurde mit überschüssiger Kalilauge gekocht, bis alles Ammoniak entwichen war. Das entweichende Ammoniak wurde in einer gemessenen Menge n/10 H_2SO_4 aufgefangen und diese rücktitriert:

Angewandte Substanz: 0,2356 g 0,0159 g NH_3.

Diese Menge würde einem abgegebenen Molekül Ammoniak entsprechen. Die tiefrot gefärbte Lösung des entstandenen neutralen Kaliumsalzes wurde nach dem Erkalten mit überschüssiger Salzsäure versetzt; es trat Farbenumschlag in Gelb ein. Lag ein nicht durch Salzsäure zerlegbares Ammonsalz vor, so mußte das entstandene sauere Kaliumsalz ebenfalls nicht von Salzsäure angegriffen werden; die mit Salzsäure versetzte Lösung wurde am Wasserbade zur Trockene ein-

---

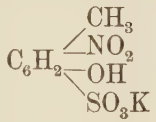
[1]) W. Heilbronner, Diss. München 1906, S. 18.

gedampft und der Trockenrückstand mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen; ein geringer Teil ging in Lösung und hinterblieb beim Abdampfen des Alkohols in Form gelbweißer Blättchen oder Nädelchen, welche am Platinblech erhitzt unter Verkohlung und Entwicklung eines kresolartigen Geruches schmolzen und schließlich vollständig ohne Rückstand verbrannten.

Der andere Teil löste sich, mit Ausnahme des entstandenen Kaliumchlorids, in 96 % Alkohol; dieser Teil hinterließ beim Verbrennen am Platinblech einen mineralischen Rückstand.

Die Analyse ergab:

Angew. Substanz: 0,1946 g K_2SO_4 : 0,0620 g 14,28 % K.

Berechnet für:  14,39 % K.

Es liegt also hier ein saueres Kaliumsalz der Nitrokresolsulfosäure vor. Mit Salzsäure bildet sich ein Gleichgewichtszustand:

Nitrokresolsulfosaur. Kali + HCl $\rightleftarrows$ KCl + Nitrokresolsulfosäure,

wobei allerdings das Gleichgewicht stark nach links verschoben ist.

Da die saueren Salze der Säure, wie das Ammonsalz, Kali-, Natron- und Barytsalz der Säure hell- bis dunkelgelb gefärbt sind, die neutralen Salze hingegen rot bis rotorange, eignen sich die Säure bezw. deren Salze als Indikator bei Titrationen.

Die erhaltene freie Säure ist in Wasser leicht löslich, die wäßrige Lösung reagiert gegen Lakmus sauer und gibt mit Eisenchlorid eine schwach gelbgrüne Färbung. In kaltem Alkohol ist die Säure schwer, in heißem leichter löslich; in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin schwer löslich; in Aceton dagegen leicht löslich.

3-Amido-4-Kresol-5-Sulfosäure.

Zur Reduktion der Nitrokresolsulfosäure wurde zu einer Lösung von 2 g Zinnchlorür in 4,4 g Chlorwasserstoffsäure (s. = 1,12) allmählich unter Kühlen und Umschütteln 0,8 g der zu reduzierenden Substanz (des Ammonsalzes) hinzugefügt; anfangs trat Lösung ein, nach einiger Zeit schieden sich jedoch feine, weiße Nädelchen ab, welche abgenutscht wurden; nach dem Trocknen am Tonteller wurde eine Probe am Platinblech verbrannt; es hinterblieb ein mineralischer Rückstand; durch Schwefelwasserstoff konnte Zinn nachgewiesen werden. Das erhaltene Zinndoppelsalz der Amidokresolsulfosäure schmolz noch nicht bei 300° und färbte sich an der Luft allmählich braun; der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; im Glührohr erhitzt, tritt unter teilweiser Verkohlung ein weißes Sublimat und ein stechender Geruch auf.

Zur Darstellung der freien Amidosäure wurde das Zinndoppelsalz in viel salzsäurehaltigem Wasser gelöst, vier Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann zur vollständigen Abscheidung des Zinns noch ca. 40 Stunden lang unter Druck mit Schwefelwasserstoff stehen gelassen; ebenso wurde mit der Mutterlauge des Zinndoppelsalzes verfahren. Nach dieser Zeit hatten sich über dem Schwefelzinniederschlage lange, weiße, prachtvoll ausgebildete Nadeln abgesetzt; diese wurden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und dann vom Schwefelzinn abfiltriert. Der Schwefelzinniederschlag wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate eingedampft; aus ihnen schieden sich weiße, lange, glasglänzende Nadeln ab, welche am Platinblech ohne Rückstand verbrannten. An der Luft färben sie sich allmählich rötlich. Sie sind in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer und in Äther unlöslich. Die Probe auf Salzsäure fiel negativ aus; die Säure bildet also kein salzsaures Salz; die Analyse ergab folgendes Resultat:

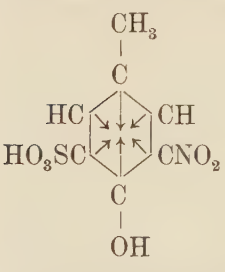
Angewandte Substanz: 0,1505 g N: 8,7 ccm b: 775 mm t: 17,5
Gefunden: 6,83 % N.

Berechnet für: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\OH\\SO_3H\end{cases}$ 6,89 % N.

Der Analyse nach hat sich also die freie Amidokresolsulfosäure gebildet; durch die Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe ist der sauere Charakter der Säure so weit geschwächt worden, daß aus dem Ammonsalz der entstandenen Amidosulfosäure durch die bei der Reduktion anwesende Salzsäure die freie Säure gebildet wurde.

Nun wurde die Amidosäure zu diazotieren versucht, um durch Überführen der Diazokresolsulfosäure in eine bereits bekannte Kresolsulfosäure einen Schluß auf die Konstitution der erhaltenen Nitrokresolsulfosäure zu ziehen.

Da im 3-Nitro-p-Kresol die Sulfogruppe von der Nitrogruppe in die meta- und von der Hydroxylgruppe in die ortho-Stellung, also nach 5 hin, dirigiert wird, die para-Stellung, nach welcher die Methylgruppe hinzuwirken sucht, durch die Hydroxylgruppe besetzt ist, so entsteht höchstwahrscheinlich



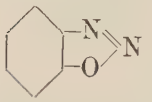
bei der Sulfierung des 3-Nitro-p-Kresols die 3-Nitro-4-Kresol-5-Sulfosäure und bei der Entfernung der Nitrogruppe durch Reduzieren, Diazotieren und Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff müßte die p-Kresol-3-Sulfosäure entstehen. Diese Säure ist bekannt, sie wurde von Weckwarth[1]) beschrieben, ist aber bisher nur in syrupöser Form erhalten worden. Obwohl hierdurch eine Identifizierung schlecht möglich gemacht wurde, ging ich doch an die Diazotierung, um vielleicht auf diesem Wege die fragliche Kresolsulfosäure krystallisiert zu erhalten, und um durch Kuppeln mit verschiedenen Stoffen Farbstoffe zu erzielen.

---

[1]) A. 172/203 ff.

0,6 g der erhaltenen Amidosäure wurden in 10 ccm Normalschwefelsäure suspendiert und unter Kühlen und Umrühren so lange eine zweifach-normale Natriumnitritlösung zufließen gelassen, bis Jodkalistärkepapier dauernd gebläut wurde; die Diazotierung ging sehr langsam von statten. Isoliert wurde die entstandene Diazoniumverbindung nicht, doch wurde das Vorhandensein derselben durch Kuppeln mit β-Naphtol und Resorzin nachgewiesen, mit welch ersterem ein orange-gelber, beim längeren Stehen in karmesin und dann rotviolett übergehender, mit letzterem ein karminroter Farbstoff entstand.

Um die Kresolsulfosäure darzustellen, fügte ich zum Diazotierungsgemisch absoluten Alkohol und frischgefälltes Kupferpulver, welches ich durch Fällen aus einer Kupfersulfatlösung mit einer ungenügenden Menge Zinkstaub und Auswaschen mit verdünnter, heißer Salzsäure gewann. Es trat eine lebhafte Gasentwicklung auf; dann trennte ich vom überschüssigen Kupferpulver und dampfte zur Trockne ein. Der feingepulverte Trockenrückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und der gelb gefärbte Alkoholauszug eingedampft, doch gelang es nicht, denselben zur Krystallisation zu bringen. Es konnte demnach nicht entschieden werden, ob die allerdings bisher nur syrupös erhaltene Kresolsulfosäure entstanden war, oder ob der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff nicht stattgefunden hatte, da bekanntlich Körper mit in ortho-Stellung befindlicher Diazonium- und Hydroxylgruppe, wie z. B.



zur Bildung von Diazoxyden neigen, besonders wenn, wie es bei der m-Diazo-p-Kresolsulfosäure der Fall ist, noch sauere Gruppen im Kern vorhanden sind; diese Diazoxyde verhindern aber den weiteren Austausch.

Materialmangel hinderte mich, den Methylester der Nitrokresolsulfosäure darzustellen, um diesen dann der Reduktion und Diazotierung zu unterwerfen, um dann zu einer in der O-H-Gruppe methylierten Kresolsulfosäure zu gelangen.

Der Konstitutionsbeweis mußte daher auf einem anderen Wege erbracht werden.

Nach den auf S. 28 entwickelten Gründen ist es höchstwahrscheinlich, daß bei der Sulfierung des 3-Nitro-p-Kresols die 3-Nitro-4-Kresol-5-Sulfosäure entsteht. Diese Säure ist nach D. R. P. Nr. 134, 163 von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. durch Nitrieren der p-Kresolsulfosäure dargestellt, aber nicht isoliert worden, sondern wurde direkt zur entsprechenden p-Kresol-3-Amido-5-Sulfosäure reduziert; in folgendem ist nun die Darstellung der 3-Nitro-4-Kresol-5-Sulfosäure beschrieben. Die mir von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning überlassene, durch Sulfierung von p-Kresol erhaltene p-Kresol-3-Sulfosäure, war nicht rein und erhielt Isomere. Ich stellte daher die p-Kresolsulfosäure auf folgendem Wege dar: Aus p-Toluidin wurde durch Sulfieren die p-Toluidinsulfosäure dargestellt und diese durch Diazotieren und Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe in die p-Kresolsulfosäure übergeführt.

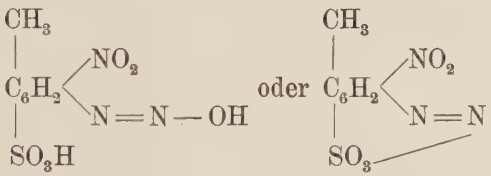
Darstellung der p-Toluidin-3-Sulfosäure.[1])

50 g p-Toluidin wurden allmählich in kleinen Portionen in 100 g Schwefelsäure mit 20 % Anhydritgehalt eingetragen und dann im Kolben in einem Ölbade auf 180° erhitzt; die Lösung färbte sich dunkel. Als durch den Geruch die Bildung von Schwefeldioxyd sich bemerkbar machte, unterbrach ich die Reaktion, um die im anderen Falle eintretende Bildung überwiegender Mengen von ortho-Sulfo- und Disulfosäure zu vermeiden. Nach dem Erkalten wurde das Sulfierungsgemisch in Wasser gegossen, der entstandene graue Krystallbrei von der Mutterlauge getrennt, zur Entfernung überschüssigen p-Toluidins und anhaftender Schwefelsäure mit Barytwasser im Überschuß versetzt und Wasserdampf eingeleitet; vom ge-

[1]) A. 173/203.

bildeten Baryumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat in der Siedehitze durch Schwefelsäure vom Baryum befreit. Aus dem eingeengten Filtrat schied sich die p-Amidotoluol-m-Sulfosäure in feinen, leichten Nädelchen, die p-Amidotoluol-o-Sulfosäure in derben Rhomben ab; die beiden Isomeren ließen sich durch Abschlämmen roh trennen, da die meta-Säure viel leichter als die ortho-Säure ist; eine vollständige Trennung läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus heißem, verdünntem Weingeist erzielen, in welchem die meta-Säure viel leichter löslich ist.

Trägt man die p-Amidotoluol-m-Sulfosäure in kleinen Portionen in gekühlte, rote, rauchende Salpetersäure ein, so bildet sich die p-Diazo-m-Nitrotoluol-m-Sulfosäure, die sich



beim Eingießen in eiskaltes Wasser in Form rötlicher Nädelchen abscheidet; ein Versuch aus dieser Säure, die gesuchte Nitrokresolsulfosäure darzustellen, scheiterte, wahrscheinlich an dem Vorhandensein überschüssiger Salpetersäure, welche einen Teil des Körpers in das Dinitrokresol überführte.

Darstellung der p-Kresol-m-Sulfosäure.

9,3 g Amidotoluol-m-Sulfosäure in einen Gemisch von 10 g konzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser wurden am Wasserbade auf etwa 30—40° erwärmt und hierzu eine Lösung von 3,7 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser langsam unter Umschütteln fließen gelassen.

Die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich rötlich, und beim Abkühlen schieden sich die schwach rosa gefärbten Blätter der Diazoverbindung ab, welche, am Platinblech erhitzt, verpufften. Durch Abnutschen wurde von der Mutter-

lauge getrennt und hierauf die Diazoverbindung mit Wasser gekocht. Es trat eine lebhafte Gasentwicklung ein. Dampft man die Lösung ein, so erhält man die p-Kresol-m-Sulfosäure als Syrup; neutralisiert man aber die Flüssigkeit mit Baryumkarbonat und fällt dann aus dem entstandenen Baryumsalz die Base mit Schwefelsäure aus, so kann man die bisher nur syrupös erhaltene p-Kresol-m-Sulfosäure in Form feiner, nadelförmiger Krystalle erhalten.

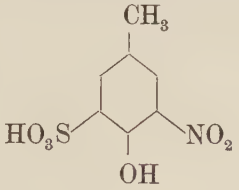
Nitrieren der p-Kresol-m-Sulfosäure.

Eine Lösung von 10 g p-Kresol-m-Sulfosäure in Wasser wurde langsam unter lebhaftem Rühren in durch Eis gekühlte Salpetersäure (14 g) vom spez. Gew. 1,4 einfließen gelassen; nachdem alles eingeflossen war, wurde, um eine vollständige Nitrierung zu erzielen, noch über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen mit Baryumkarbonat in der Kälte neutralisiert, da ein etwaiges Erhitzen mit Salpetersäure die Bildung von Dinitrokresol bewirken könnte.

Beim Neutralisieren bildet sich das charakteristische, schwerlösliche, orangegefärbte, neutrale Barytsalz, welches mit dem bei der Neutralisierung des Sulfierungsgemisches des 3-Nitro-p-Kresols erhaltenen Barytsalze identisch war; durch Auflösen in Salzsäure trat eine gleichartige Gelbfärbung ein; um das charakteristische saure Ammoniumsalz zu erhalten, wurde aus der salzsauren Lösung der Baryt durch Ammoniumsulfat genau ausgefällt, das Filtrat vom Baryumsulfat am Wasserbade zur Trockene gebracht und durch Umkrystallisieren aus Alkohol vom beigemengten Salmiak befreit. Das erhaltene, saure Ammonsalz glich im Aussehen vollkommen dem bei der Sulfierung des 3-Nitro-p-Kresols erhaltenen und gab auch mit Eisenchlorid die gleiche violettrote Färbung.

Zur näheren Identifizierung wurde noch die Amidosäure durch Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt; auch sie glich der früher erhaltenen Amidosäure und gab, diazotiert und mit β-Naphtol bezw. Resorzin gekuppelt, den gleichen orangen bezw. karminroten Farbstoff.

Beide Säuren gleichen sich im Baryt- und Ammonsalz, die neutralen Salze beider sind orange bis rot, die sauren gelb gefärbt, die Färbung des Ammonsalzes mit Eisenchlorid ist dieselbe, die Amidosäuren und die hieraus erhaltenen Azofarben gleichen sich ebenfalls; daher sind beide Säuren identisch und der bei der Sulfierung des 3-Nitro-p-Kresols entstandenen Säure kommt daher die Formel:



zu; es ist die 3-Nitro-4-Kresol-5-Sulfosäure.

Untersuchung des bei der Ätherextraktion erhaltenen stickstoffhaltigen Körpers.

Bei der Isolierung der Acetylacrylsäure aus dem Sulfierungsgemisch durch Ätherextraktion wurde als Nebenprodukt ein in Wasser schwerer als die Acetylacrylsäure löslicher Körper erhalten; obwohl derselbe nur in sehr geringer Menge entstand (aus 100 g 3-Nitro-p-Kresol erhielt ich im günstigsten Falle 0,3—0,4 g der Substanz), ging ich doch an die Untersuchung desselben, da dieser Körper für die Erklärung der Aufspaltung von Interesse zu sein scheint; da ich mit geringen Mengen arbeiten mußte und der Körper nicht in ganz analysenreinem Zustande erhalten werden konnte, habe ich bei den Analysen nur Annäherungswerte erhalten können; größere Schwierigkeiten beim Analysieren des Körpers entstanden auch durch seine elektrischen Eigenschaften.

Der durch fraktionierte Krystallisation von der Acetylacrylsäure getrennte Körper konnte durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle in rein weißer Farbe erhalten werden. Aus der wäßrigen Lösung schied er sich in Nädelchen aus, welche sich bald zu einer zähen, koaguliertem Eiweiß

ähnlichen, voluminösen Masse vereinigen, welche am Filter zu einem weißen Filze zusammenschrumpft. Der Körper wurde durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Er löste sich in Alkohol noch leichter als in Wasser, fällt aber auch aus demselben in der gleichen voluminösen Form aus, wie aus dem letzteren. Die Umkrystallisation aus Wasser ist des leichteren Ausfallens wegen, der aus Alkohol vorzuziehen. Beim längeren Stehen der ausgefallenen voluminösen Masse mit Wasser, wandelt sich diese in nadelförmige Kryställchen um. Der Körper löste sich leicht in Alkohol und heißem Wasser, schwieriger in kaltem Wasser, leicht in heißem Eisessig, Essigester und Aceton, ziemlich schwer in siedendem Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, ist fast unlöslich in Benzol und Ligroin, dagegen ziemlich leicht in siedendem Äther. Die Substanz zeichnet sich durch ihre elektrischen Eigenschaften aus.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 206—207°. Sie ist selbst im Vakuum nicht sublimierbar und zersetzt sich beim Schmelzen unter Braunfärbung. Am Platinblech schmilzt sie unter Dunkelfärbung, verkohlt und verbrennt mit leuchtender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; hierbei entwickelt sich ein stechender Geruch. Die qualitative Probe auf Stickstoff (nach Lassaigne) ergab ein positives Resultat; dagegen konnte Schwefel weder durch Schmelzen mit Natrium noch durch Zerstören der organischen Substanz mit Salpetersäure im Einschlußrohr (nach Carius) nachgewiesen werden.

Analyse des Körpers.

Der Körper zeigte weder beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure noch beim Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust. Kyrstallwasser ist also nicht vorhanden.

Die Bestimmungen wurden mit der einmal aus Wasser und Tierkohle und hierauf noch zweimal aus Wasser umkrystallisierten Substanz vorgenommen. Da der Körper seiner elektrischen Eigenschaften wegen schlecht zu pulvern und einzufüllen war, konnte eine Wasseraufnahme an der Luft

nicht gut vermieden werden. Materialmangels wegen konnte nur eine Analyse unternommen werden, mit Ausnahme der Stickstoffbestimmung, von welcher noch eine zweite, gut mit der ersten übereinstimmende Analyse gemacht wurde.

Angew. Substanz 0,1689 g CO_2: 0,2369 g H_2O: 0,0743 g
Gefunden: 4,88 % H 38,24 % C.
Angew. Substanz 0,1194 g N: 9,2 ccm b = 770 mm t = 23,5
Gefunden: 8,78 % N.

Berechnung der empirischen Formel.

% C:	38,24 : 12 = 3,18	3,18 : 0,627 = 5,0
% H:	4,88 : 1 = 4,88	4,88 : 0,627 = 7,78
% N:	8,78 : 14 = 0,627	0,627 : 0,627 = 1,00
% O:	48,10 : 16 = 3,00	3,00 : 0,627 = 4,78.

Um zu ganzen Zahlen zu gelangen, müßte man mit sehr hohen Zahlen multiplizieren; man käme so zu einer sehr hohen und unwahrscheinlichen Formel; es liegt daher nahe zu vermuten, daß Unreinheit der nur schwer zugänglichen Substanz die fehlerhaften Resultate verursachte; namentlich der Wasserstoffgehalt scheint zu hoch gefunden zu sein.

Der Analyse nach ist die Formel $C_5H_7O_5N$ wahrscheinlich.

Berechnet für $C_5H_7O_5N$ C: 37,27 % H: 4,34 % N: 8,69 %
Gefunden C: 38,24 % H: 4,88 % N: 8,78 %.

Besser würden die gefundenen Werte, mit Ausnahme des Wasserstoffs, mit den für die Formel $C_5H_5O_5N$ berechneten übereinstimmen:

C: 37,73 % H: 3,10 % N: 8,80 %.

Für die letztere einen ungesättigten Körper darstellende Formel würde ferner die Addition von Brom und die Entfärbung von Kaliumpermanganat und Soda sprechen.

Zur näheren Charakterisierung des Körpers wurden folgende Eigenschaften desselben konstatiert.

Er besitzt einen schwach säuerlichen Geschmack, rötet in wäßriger Lösung Lakmus, wirkt aber auf Kongo nur ganz schwach sauer. Mit Sodalösung tritt eine lebhafte Kohlen-

dioxydentwicklung ein; demnach ist in dem Körper eine Carboxylgruppe enthalten. Die Darstellung des Esters zur Bestimmung der Carboxylgruppen war, der geringen Substanzmengen wegen, nicht möglich.

Molekulargewichtsbestimmung.
Feststellung der Basizität. Darstellung von Salzen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde das Baryumsalz in folgender Weise dargestellt: In Wasser aufgeschlämmtes Baryumkarbonat wurde mit einer wäßrigen Lösung der Säure zusammengebracht; unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung ging ein Teil des Baryumkarbonats in Lösung. Das vom ungelösten getrennte Filtrat wurde eingeengt; nach kurzem Stehen schied sich das Baryumsalz in Form rosa gefärbter, seidenglänzender Blättchen ab, welche sich in heißem Wasser leicht, in Alkohol nicht lösten; die lufttrockene Substanz wies nach zweistündigem Erhitzen auf 105°—110° keinen Gewichtsverlust auf. Krystallwasser ist demnach nicht vorhanden.

Eine Barytbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,0884 g $BaSO_4$: 0,0444 g
Gefunden: 29,57 % Ba.
Berechnet für $(C_5H_6NO_5).Ba$: 29,97 % Ba.

Molekulargewichtsbestimmung nach Biltz.

Baryum: 29,57 entspricht ein Säurerest: 70,43
1 Molekül Baryum: 137,4 entspricht ein Säurerest: 327,2.

Addiert man zu 327,2 die zwei durch Baryum ersetzten Wasserstoffatome hinzu, so erhält man das Molekulargewicht der Säure zu 329,2.

Da nun Baryum eine zweisäurige Base, die Säure dagegen allem Anschein nach einbasisch ist, muß die gefundene Zahl noch durch 2 dividiert werden:

$$329{,}2 : 2 = 164{,}6.$$

Das theoretisch berechnete Molekulargewicht für $C_5H_7O_5N$ ist: 161.

Zur Feststellung der Basizität der Säure wurde noch

eine Probe derselben in Wasser gelöst und mit n/10-Natronlauge mit Phenolphtalein als Indikator titriert.

0,1705 g Säure benötigten z. Neutralisation 10,45 ccm n/10-NaOH, eine einbasische Säure $C_5H_7O_5N$ würde 10,50 ccm n/10-NaOH benötigen.

Durch Eindampfen der neutralen Lösung konnte das Natriumsalz in Form rosa gefärbter Warzen erhalten werden.

Silbersalz. Dasselbe wurde durch Eintragen frisch gefällten Silberkarbonats in eine wäßrige Lösung der Säure, Abfiltrieren und Einengen des Filtrats dargestellt. Das Silbersalz krystallisierte in feinen Nädelchen, welche am Lichte rasch vergilbten.

Kupfersalz. Dasselbe bildete blaugrüne, schlecht ausgebildete Krystalle.

In der Formel $C_5H_7O_5N$ ist die Stellung zweier Sauerstoffatome als Carboxylsauerstoffe charakterisiert worden; ich unternahm nun, die Stellung der anderen drei Sauerstoffatome aufzuklären. Der Körper reagiert nicht mit Benzoilchlorid (Schotten-Baumann) oder Acetylchlorid; mit Eisenchloridlösung tritt keine Reaktion ein; demnach ist eine Hydroxylgruppe nicht vorhanden.

Eine ammoniakalische Silberlösung wird nicht, Fehlingsche Lösung nur nach sehr langem Kochen und hierbei nur sehr schwach reduziert. Eine Aldehydgruppe scheint also auch nicht im Körper enthalten zu sein.

Dagegen weist das Reagieren mit p-Nitrophenylhydrazin und mit Phenylhydrazin auf die Anwesenheit einer Ketongruppe hin. Mit p-Nitrophenylhydrazin gibt der Körper in wäßriger Lösung nach eintägigem Stehen einen rotbraunen, krystallinischen Niederschlag.

Mit Phenylhydrazin reagiert der Körper in eisessigsaurer Lösung nicht gut; man erhält hierbei nur eine Trübung; fügt man hingegen zu der ätherischen Lösung der Säure eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin, so scheidet

sich nach etwa einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ein aus schönen honiggelb gefärbten, würfelförmigen Krystallen bestehender Niederschlag ab, welcher abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wurde. Eine Reinigung durch Umkrystallisieren war der geringen Substanzmengen wegen nicht möglich.

Rasch erhitzt, schmilzt der Körper bei 112—113°; er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther. Er verändert sich leicht an der Luft.

Analyse:

Angewandte Substanz: 0,1265 g N: 20,2 ccm b: 775 mm. t: 18°

Gefunden: 18,83 % N.

Diese Zahl würde am besten mit dem für die Formel:

$C_3H_6(NO_2)CCOONHNHC_6H_5$

$\|$

$NNHC_6H_5$ Hydrazonsaueres Hydrazin

berechneten Stickstoffgehalte übereinstimmen: derselbe ist: 19,73 % N. Für ein Monohydrazon wäre er 16,73 % N, für ein Dihydrazon: 20,52 % N. Demnach wäre eine Ketogruppe in dem Körper enthalten.

Die anderen zwei Sauerstoffatome, deren Charakter noch nicht aufgeklärt ist, sind wahrscheinlich mit dem Stickstoffatom zur Nitrogruppe vereinigt, da die Liebermannsche Nitrosoreaktion die Abwesenheit einer Nitrosogruppe, das Nichtreagieren mit Benzoilchlorid und das Versagen der Carbylaminreaktion die der Aminogruppe ergibt. Die Anwesenheit der Nitrilgruppe ist unwahrscheinlich, da das Erhitzen mit Schwefelsäure bei der Entstehung des Körpers dieselbe verseift haben würde.

Ziehen wir nun die Entstehung des Körpers in Betracht und berücksichtigen wir hierbei, daß bei der Behandlung des 3-Nitro-p.-Kresol die Acetylacrylsäure entstand, so können wir den nebenbei entstandenen Körper $C_5H_7O_5N$ als eine Nitrohydroacetylacrylsäure (Nitrolaevulinsäure), und zwar der Entstehung nach als eine α-Nitrolaevulinsäure auffassen.

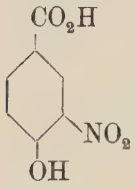
$CH_3.CO.CH_2CH(NO_2)CO_2H.$

Anhang.

Über das Verhalten der 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure zu Schwefelsäure.

Die Sulfierungsversuche über das 3-Nitro-p-Kresol ergaben interessante Aufspaltungen, deren Ursache wohl in der großen Anzahl und in der Stellung der saueren Gruppen zueinander zu suchen ist.

Ich unternahm nun, das Verhalten eines dem 3-Nitro-p-Kresols analog konstituierten Körpers (seines Oxydationsproduktes), nämlich der 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure gegenüber Schwefelsäure zu untersuchen.



Die Säure wurde sowohl nach der von Barth[1] als auch nach der von Denninger[2]) angegebenen Methode dargestellt und nach Diepolder[3]) über das Baryumsalz gereinigt.

Nach Denninger mischt man 100 g p-Oxybenzoesäure und 200 g Natriumnitrit mit 200 g Wasser, zerreibt zu einem feinen Brei und fügt ein Liter auf 40 ° erwärmte Schwefelsäure (s. G. 1.52) hinzu; hierauf erhitzt man langsam auf dem Wasserbade. Zuerst tritt eine lebhafte Stickstoffdioxydentwicklung auf, doch vermindert sich die Gasentwicklung später und nach Zugabe von etwa $^1/_2$ l Schwefelsäure verschwindet sie ganz. Nach einstündigem Erwärmen wird der Niederschlag auf Filtrierleinen abgenutscht und gut mit Wasser ausgewaschen.

---

[1]) Z. 1866/647.
[2]) J. pr. Ch. 42/552.
[3]) B. 29/1756.

Nach dem von Barth angegebenen Verfahren löst man einen Teil p-Oxybenzoesäure in einem Gemisch von einem Teil Salpetersäure (s. G. 1,4) und 6 Teilen Wasser auf; um die Lösung zu erreichen, muß erwärmt werden. Dieses Erwärmen darf aber nicht zu lange Zeit dauern; auch ein Erhitzen auf höhere Temperatur ist zu vermeiden, da anderen Falles eine Verminderung der Ausbeute an 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure durch die Bildung eines Nebenproduktes, des 1, 2, 4 Dinitrophenols eintritt; beim Abkühlen scheidet sich die rohe 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure ab.

Trotz zweimaligen Umkrystallisierens aus Wasser besaß die nach den zwei angegebenen Methoden dargestellte Säure nicht den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt (185°). Ich reinigte daher die rohe Säure über das Baryumsalz (nach dem von Diepolder angegebenen Verfahren). Zu diesem Zwecke löste ich die Säure in verdünntem Ammoniak und erhielt diese Lösung so lange im Sieden, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Hierauf versetzte ich noch in der Hitze mit einer konzentrierten Baryumchloridlösung; sogleich schied sich das Baryumsalz als schön dunkelkirschrot gefärbtes, krystallinisches Pulver ab, welches abgesaugt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt wurde; aus dem heißen Filtrat schied sich beim Erkalten die 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 185° ab.

Die Ausbeute des Rohproduktes betrug 120% des Ausgangsmaterials beim Reinigen über das Baryumsalz ergaben 10 g Rohprodukt 4—5 g reiner, bei 185° schmelzender 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure.

Als Nebenprodukt erhielt man das in prachtvollen Nadeln krystallisierende Dinitrophenolammoniak. Versuche die 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure ähnlich dem 3-Nitro-p-Kresol durch Nitrieren in Benzollösung darzustellen, scheiterten an der Unlöslichkeit der Säure in Benzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln.

Sulfierungsversuche über die 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure.

Versuche, die 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure durch konzentrierte Schwefelsäure, ferner durch Schwefelsäure mit 20 % und 50 % Anhydridgehalt in der Kälte zu sulfieren, mißlangen: jedesmal schied sich beim Eingießen in Wasser die unveränderte Nitrosäure wieder ab; auch auf etwa 90°—100° erwärmte, konzentrierte Schwefelsäure wirkte nicht ein. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf freier Flamme auf etwa 200°—250° trat zwar eine lebhafte Reaktion, gleichzeitig aber auch eine so starke Verkohlung ein, daß auf ein weiteres Untersuchen des Reaktionsproduktes verzichtet wurde.

Trug man dagegen die 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure (9,2 g) portionenweise innerhalb 6 Stunden in eine 20 % SO_3 enthaltende Schwefelsäure (21 g) ein, welche in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler im siedenden Wasserbade erhitzt wurde, so trat eine lebhafte Reaktion ein und die zuerst durch die aufgelöste Nitro-Oxybenzoesäure grün gefärbte Schwefelsäure färbt sich tief dunkelrot. Durch öfteres Umschütteln wurde für eine möglichst vollständige Reaktion Sorge getragen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde auf Eis gegossen, wobei sich die Entwicklung von Schwefeldioxyd bemerkbar machte. Das Sulfierungsgemisch löste sich vollkommen in Wasser, mit tiefroter Farbe, auf.

Durch Extraktion mit Äther konnte ich nur schmierige Massen gewinnen.

Beim Abstumpfen der Schwefelsäure durch Baryumkarbonat machte sich ein Farbenumschlag in Hellbraun bemerkbar; das Filtrat vom Barytniederschlag, welches mit Natronlauge gekocht Ammoniak entwickelte, wurde durch Schwefelsäure in der Siedehitze vom Baryt befreit und hierauf eingeengt. Aus der eingeengten Flüssigkeit schied sich beim Stehen unveränderte 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure ab, wie durch die Analyse als auch durch den Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Die Mutterlauge hiervon konnte ich auf keine Weise zum Krystallisieren bringen.

Aus der wäßrigen Lösung des Syrups läßt sich durch Alkohol ein weißgelber, anscheinend amorpher Körper ausfällen, welcher aber auch im trockenen Zustande (er wurde in einer Kohlendioxydatmosphäre abgenutscht) an der Luft sofort verschmierte, so daß eine Untersuchung desselben unmöglich wurde. Eine Sulfierung, mit 50 % SO_3 haltiger Schwefelsäure im siedenden Wasserbade und mit 70 % SO_3 haltiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur hatte den gleichen ungünstigen Erfolg.

Schlußwort.

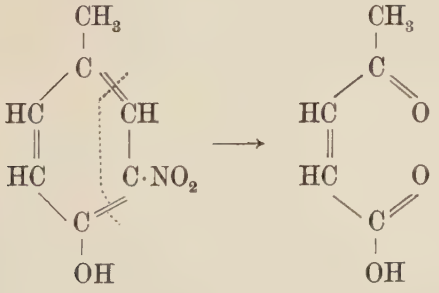
Fassen wir die bei dem Studium des Verhaltens des 3-Nitro-p-Kresols zu Schwefelsäure gewonnenen Resultate zusammen, so finden wir, daß bei der Sulfierung die erwartete Nitrokresolsulfosäure nur zum geringeren Teile entsteht; in der Hauptsache tritt aber eine oxydative Spaltung unter Bildung von Acetylacrylsäure ein; in geringer Menge tritt hierbei noch ein anderes Spaltungsprodukt, von dem aber nicht entschieden werden konnte, ob es eine Nitroacetylacrylsäure oder Nitrolävulinsäure darstellt, auf.

Die Aufspaltung in die Acetylacrylsäure läßt[1]) sich nach folgender Formulierung erklären:

$$2\,C_7H_7O_3N + 7\,H_2SO_4 = 2\,C_5H_6O_3 + (NH_4)_2SO_4 + 4\,H_2O$$
(Nitrokresol) Acetylacrylsäure $+ 6\,SO_2 + 4\,CO_2$.

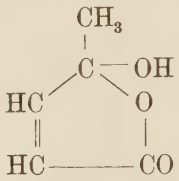
In der Tat entwickelt die Mutterlauge der Acetylacrylsäure, mit Alkalien erwärmt, Ammoniak, und bei der Sulfierung selbst macht sich das Auftreten von Schwefeldioxyd und Kohlensäure bemerkbar.

Die Aufspaltung kann man sich nach folgendem Schema erklären.



[1]) G. Schultz und Oskar Löw, B. 42/577.

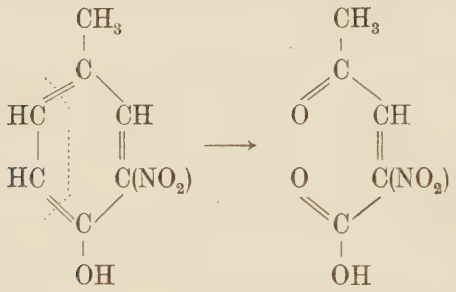
Da die Acetylacrylsäure außer der Formel $CH_3COCH = CH \cdot CO_2H$ noch die zyklische Formel



besitzen kann, d. h. eine 2-Penten-4-on-1-Säure vorstellt, ergibt sich eine Verwandtschaft mit den in der Einleitung angeführten, von Hantzsch beobachteten, Ringsprengungen.

Noch auffallender ist die Ähnlichkeit der Spaltung mit der Umwandlung des Benzols durch Chlorsäure in die β-Trichloracetylacrylsäure.

Die Aufspaltung kann nun auch im anderen Sinne verlaufen:



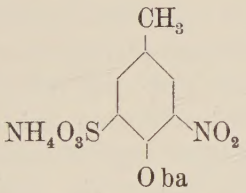
β-Acetyl
α-Nitroacrylsäure.

Ob in dem, in geringer Menge entstandenen Aufspaltungsprodukte diese Säure oder ihr Hydrierungsprodukt, eine Nitrolävulinsäure, vorliegt, konnte ich nicht mit Bestimmtheit entscheiden.

Die Ursache der Aufspaltung ist jedenfalls in der Anzahl und der Stellung der sauren Gruppen, im Kern zueinander, zu suchen. Eine weitere Aufnahme saurer Gruppen erleichtert den Zerfall des Benzolkerns.

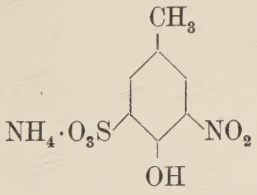
Die Frage, ob bei dieser Aufspaltung intermediär eine Sulfosäure entstanden ist, muß ich offenlassen, ja, eher verneinen, da es mir einerseits nicht gelungen ist, eine derartige

unbeständige Sulfosäure zu fassen, und ich andererseits nicht vermochte, die in geringer Menge entstandene 1-Methyl-3-Nitro-4-Oxy-Benzol-5-Sulfosäure in die Acetylacrylsäure überzuführen. Wie oben schon erwähnt, entsteht bei der Behandlung des 3-Nitro-p-Kresols mit Schwefelsäure als Nebenprodukt auch die 1-Methyl-3-Nitro-4-Oxy-Benzol-5-Sulfosäure; dieselbe bleibt neben dem entstandenen Ammoniumsulfat in der überschüssigen Schwefelsäure gelöst. Bei der Neutralisation durch Baryumkarbonat wird aus dem vorhandenen schwefelsauren Ammon das Ammoniak freigemacht und geht an den Sulfosäurerest, während mit dem überschüssigen Baryumkarbonat ein am Hydroxyl gebundenes Baryumsalz der Formel



entsteht, wobei der Einfachheit halber ba = $^1/_2$ Ba bedeutet.

Dieses Baryum-Ammoniumsalz ist sehr schwer in Wasser löslich und orange gefärbt; es verleiht dem Barytniederschlag die Farbe. Durch Salzsäure wird nur das am Hydroxyl sitzende Baryum durch Wasserstoff ersetzt, während das an der stark sauren Sulfogruppe befindliche Ammonium nicht angegriffen wird. Diesen Körper von der Formel



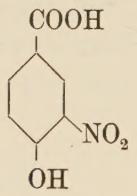
isolierte ich durch seine Löslichkeit in Alkohol.

Fügt man bei dem Abstumpfen der Schwefelsäure zu viel Baryumkarbonat hinzu, so tritt das Baryum auch an die

Sulfogruppe; dieses Salz ist in Alkohol schwer löslich und daher schlecht isolierbar.

* * *

Beim Nitrokresol beobachteten wir die Schwierigkeit, eine Sulfogruppe in den Kern einzuführen; die Zahl und Lage der sauren Gruppen verursachten diesen Widerstand und führten schließlich zur Sprengung des Ringes. Führt man in den Kern noch eine saure Gruppe ein, so muß sich dieser Widerstand naturgemäß vergrößern. Es ist demnach ganz folgerichtig, daß die 3-Nitro-p-Oxybenzoesäure der Sulfierung einen



größeren Widerstand entgegensetzt als das 3-Nitro-p-Kresol; während dieses von konzentrierter Schwefelsäure am siedenden Wasserbade und von Schwefelsäure mit 20 % SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird, widersteht jene der Einwirkung auf 100° erhitzter konzentrierter Schwefelsäure und in der Kälte 20 %, ja sogar 50 % anhydrithaltiger Schwefelsäure. Im siedenden Wasserbade wirken diese Säuren ein, aber hierbei wirken sie so zerstörend, daß es mir nicht möglich war, einen wohl charakterisierten Körper zu fassen.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.